

BAD DATE

L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1999-484440 [41] WPINDEX

DNN N1999-361469 DNC C1999-142443

TI Solid macromolecular electrolyte type fuel cell - contains sulphonated graft copolymer of hydrocarbon-based macromolecule and fluorine-based macromolecule.

DC A85 L03 X16

IN ASUKABE, M; KATOH, M; NEZU, S; YAMADA, C

PA (AISE) AISIN SEIKI-KK

CYC 2

PI JP 11204121 A 19990730 (199941)\* 5p H01M008-02 <--  
DE 19901722 A1 19990923 (199945) H01M008-10

ADT JP 11204121 A JP 1998-7918 19980119; DE 19901722 A1 DE 1999-19901722  
19990118

PRAI JP 1998-7918 19980119

IC ICM H01M008-02; H01M008-10  
ICS C08L051-00

AB JP 11204121 A UPAB: 19991110

A fluorine-based macromolecule is reinforced by a fibre to which surface treatment using a silane coupling agent is applied. A hydrocarbon-based macromolecule is graft-polymerised with the fluorine-based macromolecule. A sulphonic acid group is introduced into the resulting graft copolymer to obtain a macromolecular electrolytic film for a fuel cell.

ADVANTAGE - The needle fibre used for reinforcement is anchored and stuck to the film. The needle fibre has no elimination, evolving no decrease in mechanical strength. The fluorine-based macromolecule has thermoplasticity. The result produces the film having any film thickness.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A04-E10; A08-M01D; A10-C03A; A10-E12A; A12-E06; A12-S08D2; L03-E04  
EPI: X16-C01; X16-J01

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-204121

(43)公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 51/00

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平10-7918

(22)出願日

平成10年(1998) 1月19日

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 明壁 道夫

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72)発明者 山田 千秋

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72)発明者 加藤 充明

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜の機械的強度の低下が起らない固体高分子電解質型燃料電池。

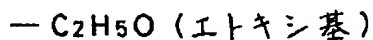
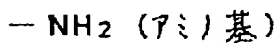
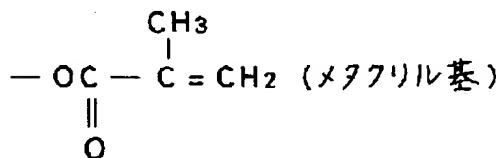
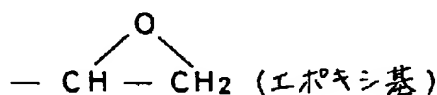
【解決手段】 シランカップリング剤で表面処理された繊維により補強されたフッ素系高分子に炭化水素系高分子をグラフト重により共重合させた後、該グラフト共重合体にスルホン酸基を導入して得られた高分子電解質膜を備えたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シランカップリング剤で表面処理された繊維により補強されたフッ素系高分子に炭化水素系高分子をグラフト重合した後、該グラフト共重合体にスルホン酸基を導入して得られた高分子電解質膜を備えたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記シランカップリング剤は

【化1】



で表されることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記シランカップリング剤は、前記フッ素系高分子と前記繊維に反応し、前記シランカップリング剤の添加量は前記フッ素系高分子100重量部に対して1～5重量%であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

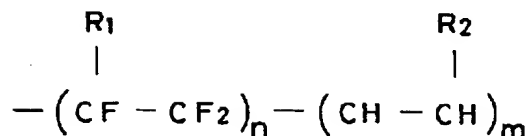
【請求項4】 前記繊維は繊維径が0.1～10μm、アスペクト比が10～1000の針状繊維であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記繊維の添加量は前記フッ素系高分子100重量部に対して10～30重量部であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項6】 前記繊維は、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、セピオライト、炭化ケイ素から選択されたことを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項7】 前記フッ素系高分子は、

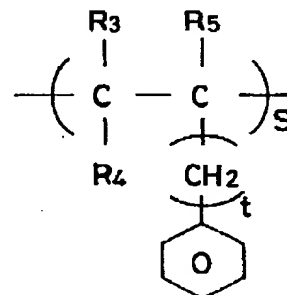
【化2】



(R1：フッ素原子または炭素数1～3のフルオロアルキル基、R2：水素原子または炭素数1～3のアルキル基、m：1以上の整数、n：1以上の整数)で表されることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項8】 前記炭化水素系高分子は、

【化3】



(R3、R4、R5：水素原子または炭素数1～3のアルキル基、s：1以上の整数、t：0または1以上の整数)で表されることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質燃料電池は、水素及び酸素を燃料とする小型軽量電源として自動車その他への応用が有力視されている。かかる電池はイオン交換能を有する固体高分子電解質膜とこの両側に接触して配置される正極及び負極から構成される。燃料の水素は負極において電気化学的に酸化され、プロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を酸素が供給される正極に移動する。一方負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと酸素と電子が反応して水を生成する。

【0003】 このように、自動車用電力源として固体高分子電解質型燃料電池が低温作動性や小型で高出力密度であることからこのタイプの型の研究が行われているが、一般には燃料電池用高分子電解質膜としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体膜（商品名；ナフィオン、デュポン株式会社、商品名；アシブレックス、旭化成株式会社）等が用いられている。しかしながら、燃料電池のより高出力化からするとまだ十分なものとはいえない。

【0004】 ここで、電池の出力向上には高分子電解質

膜の水素イオン伝導性を高くし膜の内部抵抗を小さくする必要がある。この方法には高分子電解質膜のイオン交換基（例えばスルホン酸基）濃度の増大と膜厚の低減がある。しかし、イオン交換基の著しい増加は膜の含水率を必要以上に増やすため、燃料電池反応で水が生成する正極側で電極が湿りすぎることに起因する出力低下等の問題がある。

【0005】一方、膜厚の減少は膜の機械的強度を低下させたり、燃料である水素ガスや酸素ガスの膜透過量が増えることによって起こる電池出力効率の低下等の問題がある。

【0006】これを解決するために特開平6-231780号公報ではポリテトラフルオロエチレン製織布にスルホン型パーフルオロカーボン重合体を含浸させた後、乾燥、成膜を行うキャスト法や、ポリテトラフルオロエチレン製織布とスルホン型パーフルオロカーボン重合体を熱溶融プレス法で膜を補強する方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法のキャスト法では織布とスルホン型パーフルオロカーボン重合体の密着度が弱く、熱溶融プレス法でも織布とスルホン型パーフルオロカーボン重合体は部分的に溶融接着しているだけで完全に一体化していない。また特開平6-231780号公報ではポリテトラフルオロエチレン製織布の代わりにポリテトラフルオロエチレンのフィブリルをスルホン型パーフルオロカーボン重合体を混入して押出し製膜しているが、ポリテトラフルオロエチレンの融点が高くスルホン型パーフルオロカーボン重合体は完全に溶融一体化しない。

【0008】この為、燃料電池運転時にポリテトラフルオロエチレン製フィブリル、織布とスルホン型パーフルオロカーボン重合体は分離して初期の機械的強度を保持できない事と、織布を補強材として用いた時は膜厚が不均一になったり、薄くする限界があった。

【0009】そこで、本発明は、この問題点を解決したもので、シランカップリング剤で表面処理された針状

（ウィスカー）繊維で補強されたフッ素系高分子にグラフト重合した炭化水素系高分子にスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜を製造するようにしたもので、補強に用いた針状繊維は膜中に強固に接着された状態で固定される。それゆえ燃料電池運転時に針状繊維の脱離が生じず、機械的強度の低下は起らない。またフッ素系高分子は熱可塑性なので任意の膜厚の膜を製造できるといった効果を有する固体高分子電解質型燃料電池を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項1において講じた技術的手段は、シランカップリング剤で表面処理された繊維により

補強されたフッ素系高分子に炭化水素系高分子をグラフト重合により共重合させた、該共重合体にスルホン酸基を導入して得られた高分子電解質膜を備えたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池である。

【0011】上記第1の技術的手段による効果は、以下のようなものである。

【0012】即ち、補強に用いた繊維は膜中に強固に接着された状態で固定される。それゆえ燃料電池運転時に繊維の脱離が生じず、機械的強度の低下は起らない。またフッ素系高分子は熱可塑性なので任意の膜厚の膜を製造できるといった効果を有する。

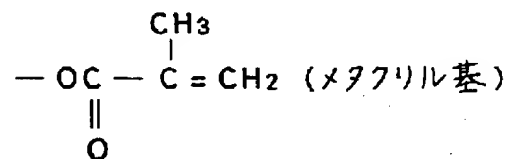
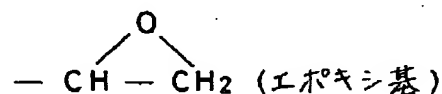
【0013】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項2において講じた技術的手段は、前記シランカップリング剤は

【0014】

【化1】

$X - Si - OR$

$X : -CH = CH_2$  (ビニル基)



$-NH_2$  (アミノ基)

$OR : -CH_3O$  (メトキシ基)

$-C_2H_5O$  (エトキシ基)

【0015】で表されることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池である。

【0016】上記第2の技術的手段による効果は、以下のようなものである。

【0017】即ち、繊維とフッ素系高分子の両方と反応し、強固に密着することにより、強固な繊維補強効果が得られ、機械強度の高い高分子電解質膜が製造できるといった効果を有する。

【0018】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項3において講じた技術的手段は、前記シランカップリング剤は、前記フッ素系高分子と前記繊維に反応し、前記シランカップリング剤の添加量は前記フッ素系

高分子100重量部に対して1～5重量%であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池である。

【0019】上記第3の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0020】即ち、シランカップリング剤の添加量が1重量%より少ないと接着効果が無く、5重量%より多いと固体高分子電解膜の電気抵抗が高くなり電池出力性能が落ちる。

【0021】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項4において講じた技術的手段は、前記繊維は繊維径が0.1～10μm、アスペクト比（繊維長／繊維径）が10～1000の針状繊維であることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池である。

【0022】上記第4の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0023】即ち、繊維径が0.1μmより小さいと繊維同士が絡み合い分散しにくい、10μmより大きいと膜の表面に繊維が出る恐れがあり膜表面が不均一となる。アスペクト比が10より小さいと補強効果が見られず、1000より大きいと繊維長が長くなり、膜の表面に繊維が出る恐れがあり膜表面が不均一となる。針状繊維の添加量が10重量部より小さいと補強効果が見られず、30重量部より大きいと押出し成形でフィルム化できない。

【0024】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項5において講じた技術的手段は、前記繊維の添加量は前記フッ素系高分子100重量部に対して10～30重量部であることを特徴とする請求項1の固体高分子電解質型燃料電池である。

【0025】上記第5の技術的手段による効果は、以下のようである。

【0026】即ち、10重量部より少ないと膜中での繊維同志の絡み合いが少なく補強効果が得られない。30重量部より多いと押出成形によるフィルム化が困難となる他、固体高分子電解質膜の電気抵抗が高くなり電池出力性能が低下するといったことが生じる。

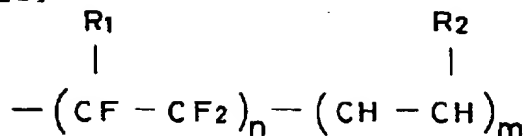
【0027】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項6において講じた技術的手段は、前記繊維は、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、セピオライト、炭化ケイ素から選択されたことを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池である。

【0028】即ち、この繊維を使用することにより、これらウィスカー状の繊維は極めて細いため、太いガラス繊維と比べ同重量でより高い補強効果が得られ、膜表面の繊維の浮き出しも少ないといった効果を有する。

【0029】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項7において講じた技術的手段は、前記フッ素系高分子は、

【0030】

【化2】

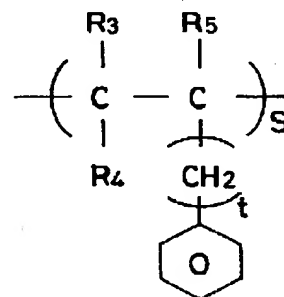


【0031】（R1：フッ素原子または炭素数1～3のフルオロアルキル基、R2：水素原子または炭素数1～3のアルキル基、m：1以上の整数、n：1以上の整数）で表されることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池である。

【0032】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項8において講じた技術的手段は、前記炭化水素系高分子は、

【0033】

【化3】



【0034】（R3、R4、R5：水素原子または炭素数1～3のアルキル基、s：1以上の整数、t：0または1以上の整数）で表されることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池である。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について、説明する。

【0036】（実施例）繊維径0.6μm、アスペクト比33のチタン酸カリウム繊維を、繊維重量に対して1重量%のγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで処理する。これをエチレンー四フッ化エチレン共重合体に20重量%熔融混合し、押出し成膜し、厚さ50μmのフィルムを得た。

【0037】これをアセトンで洗浄した後、放射線源としてコバルト60を用いて5KGyのガンマ線を照射した。得られたフィルム10cm2をガラス反応管に入れた後、スチレン25mlを加え、反応管の内部を十分に窒素で置換した。その後かかる反応管を60℃の恒温槽に19時間浸漬した。反応後のフィルムをベンゼンで3回洗浄した後、乾燥機を用いて乾燥させた。乾燥後のフィルムをクロロスルホン酸30部（重量部、以下同様）と1,1,2,2-テトラクロロエタン70部の混合液に室温で30分間浸漬させたのち、1,1,2,2-テトラクロロエタンで洗浄した。さらにイオン交換水

でフィルムを洗浄し、2 Nの水酸化カリウム水溶液中で100℃で30分間浸漬させ、その後1 Nの硫酸水溶液に100℃で30分間浸漬させ、イオン交換水で十分に洗浄して膜を得た。

【0038】この膜の強度測定をしたところ5.0 kg/cm<sup>2</sup>であった。次にこの膜を白金量0.4 mg/cm<sup>2</sup>のガス拡散電極で挟み100℃熱プレスにセットし、20 kg/cm<sup>2</sup>、5分間、130℃、20 kg/cm<sup>2</sup>、5分間、165℃、20 kg/cm<sup>2</sup>、5分間加压し、その後80 kg/cm<sup>2</sup>に増圧し90秒間加压して膜と電極の接合体を得た。

【0039】この接合体で単セルの電池を構成し、セル温度70℃、正極に酸素、負極に水素をそれぞれ1気圧で供給した時の電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度1 A/cm<sup>2</sup>、セル電圧0.59 Vであった。さらにこの膜を燃料電池運転状態を想定して90℃の熱水下で1000 h r浸漬した後の強度測定をしたところ5.0 kg/cm<sup>2</sup>と初期の強度と変化が見られ

ず、補強繊維の脱離が無い事が裏づけられた。

【0040】(比較例)実施例で用いたエチレンー四フッ化エチレン共重合体にチタン酸カリウム繊維を熔融混合せずに押出し成膜し、厚さ50 μmのフィルムを得た後、実施例と同様な処理を施して得られた膜の強度測定をしたところ2.5 kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0041】また実施例と同様に単セル電池を構成し、電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度に対する端子電圧を測定したところ電流密度1 A/cm<sup>2</sup>、セル電圧0.58 Vであった。さらにこの膜を燃料電池運転状態を想定して90℃の熱水下で1000 h r浸漬した後の強度測定をしたところ2.4 kg/cm<sup>2</sup>と初期の強度の低下があった。上記の結果からわかるように、実施例の固体高分子電解質膜は比較例の膜に比べて大きい強度を有するにもかかわらず、同じ燃料電池性能を保持できることがわかった。

【0042】

【表1】引張強度 単位: kg/cm

	初期	熱水浸漬後
実施例	5.0	5.0
比較例	2.5	2.4

【0043】

【発明の効果】本発明は、以下の如く効果を有する。

【0044】即ち、補強に用いた針状繊維は膜中に強固に接着された状態で固定される。それゆえ燃料電池運転

時に針状繊維の脱離が生じず、機械的強度の低下は起こらない。またフッ素系高分子は熱可塑性なので任意の膜厚の膜を製造できるといった効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 根津 伸治

愛知県刈谷市八軒町5丁目50番地 株式会社  
イムラ材料開発研究所内